

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-115685

(43)Date of publication of application : 08.05.1989

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 62-274332

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.10.1987

(72)Inventor : HIROTA KUSATO
OBAYASHI GENTARO
NAKANISHI TOSHIHARU

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium low in toxicity of a recording layer, requiring low power for recording and capable of high-speed deletion of a record, specifying the composition of the recording layer of an optical recording medium comprising the recording layer on a substrate and capable of recording, reproduction and deletion of information by irradiating the recording layer with light.

CONSTITUTION: The composition of a recording layer is in the range of the formula $(SbX Te_{100-X})_{100-Y} (Te_{50}Ge_{50})_Y$, in an optical recording medium comprising the recording layer on a substrate and capable of recording, reproduction and deletion of information by irradiating the recording layer with light. In the formula, X is a number satisfying $75 > X > 70$, Y is a number satisfying $25 \geq Y \geq 1$, the numbers X, $100-X$, 50 and 50 inside the parentheses are atomic ratios of the constituents Sb, Te, Te and Ge inside the parentheses, and the numbers $100-Y$ and Y outside the parentheses are respectively the total atom% of Te and Sb [namely, the contents of the parenthetical expression $(SbX Te_{100-X})$] and the total atom% of the contents of the parenthetical expression $(Te_{50}Ge_{50})$. The optical recording medium requires low power for recording, is capable of high-speed deletion of a record, is high in thermal stability of recorded marks, and has excellent resistant to moist heat.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-115685

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月8日

B 41 M 5/26

X-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭62-274332

⑰ 出 願 昭62(1987)10月29日

⑱ 発 明 者 廣 田 草 人 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 大 林 元 太 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 中 西 俊 晴 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(I) 基板上に記録層を備え、該記録層に光を照射することによって、情報の記録、再生および消去が可能である光記録媒体において、上記記録層の組成が、下記的一般式で表わされる範囲にあることを特徴とする光記録媒体。

$(Sb_x Te_{100-x})_{100-y} (Te_{50} Ge_{50})_y$

ここでXは、 $75 > X > 70$ 、

Yは、 $25 \geq Y \geq 1$ 、

括弧内のX、 $100-X$ 、50および50は、それぞれ、括弧内の成分であるアンチモン(Sb)、テルル(Te)、テルル(Te)およびゲルマニウム(Ge)の原子数比を示す。また、括弧外の $100-Y$ とYは、それぞれ、TeとSbの原子%の合計と、テルルとゲルマニウム($Te_{50} Ge_{50}$)の合計の原子%を示す。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光によって情報を記録、再生および消去可能な光ディスク、光カードなどの書き換え可能型光記録媒体に関する。

(従来の技術)

従来、非晶質状態と結晶状態あるいは、複数の結晶状態間の光学的変化を利用して情報の記録、消去を行なう光記録媒体としては、次のものがある。

非晶質状態と結晶状態の2つの状態間の可逆的な転移により記録、消去を行なうものとしては、Teを主成分とする $Te_{81}Ge_{15}Sb_2S_2$ 薄膜を記録層としたもの(特公昭47-26897)、 $TeGeSn$ 合金薄膜を記録層としたもの(特開昭61-3324など)、Teを主成分とする $Te_{80}Sb_{10}S_{e10}$ 膜を記録層としたもの(特開昭61-145737など)、 Sb_2Se などの組成の $Sb-Se$ 合金を記録層とするもの(特開昭60-15549など)、 $InSb$ 化合物半導体に少量のTeを添加し記録層としたもの(SPIE Vol. 529 P51)、 $Te-Sb_2$

元合金を記録層としたもの(86年応用物理学会学術講演集 29a-ZE-3,4)、Te低酸化物を主成分とする薄膜を記録層とするもの(特開昭 59-185048)、またTe-Ge合金を主成分とするTe-O-Sn-Ge-Au(特開昭 61-2595)、Te-O-In-Ge-Au(特開昭 61-2592)、Te-O-Bi-Ge-Au(特開昭 61-2593)、Te-O-Sb-Ge-Au(特開昭 61-2595)を記録層としたものがある。

また、可逆的に転移可能な異なる結晶状態間の光学的变化により記録、消去を行なうものとしては、In-Sbなどの2元合金を主成分とする薄膜を記録層としたもの(特開昭 61-227238)がある。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、上記従来技術の場合、次のような問題があった。

すなわち、Te₈₁Ge₁₅Sb₂S₂薄膜を記録層としたもの、およびTe-Ge-Snを記録層としたものでは、記録の高速消去機能と半導体レ

ーザで記録可能な実用的記録感度を両立させることができず実用性に乏しかった。またTe₈₀Sb₁₀Se₁₀膜を記録層としたもの、およびSb₂Se等の組成のSb-Se合金を記録層とするもの、In-Sb化合物半導体に10%程度の少量のTeを添加し記録層としたもの、Te-Sb₂元合金を記録層としたものなどでは、耐酸化性の点では、比較的優れているが、以下の問題があった。

すなわち、Te₈₀Sb₁₀Se₁₀膜などのTe-Sb-Se合金膜では、レーザービームによる記録消去に20μsec程度の時間を要し、消去速度が遅く実用性に欠けていた。一方、Sb₂Se等の組成のSb-Se合金を記録層とするものは、記録、消去を繰り返すとノイズが急激に増加し記録信号の品位が低下する問題があった。さらにIn-Sb化合物半導体に少量のTeを添加し記録層としたものでは、非晶化に要する記録レーザーパワーが大きく、また、記録時の反射率変化が小さく実用的ではなかった。さらに、この組成の記録層は、一旦結晶化した後は非晶化することが著し

く困難であるという欠点がある。また、Sb₂Te₃合金を記録層とする場合には、結晶化温度が低く信頼性に乏しく、また消去に要する時間が長く実用的でなかった。

Te低酸化物を主成分とする薄膜を記録層とするもの(特開昭 59-185048)、Te-Ge合金を主成分とするTe-O-Sn-Ge-Au(特開昭 61-2595)、Te-O-In-Ge-Au(特開昭 61-2592)、Te-O-Bi-Ge-Au(特開昭 61-2593)、Te-O-Sb-Ge-Au(特開昭 61-2595)を記録層としたものでは、記録の消去に要する時間が長いという欠点があった。また、異なる結晶状態間の転移に伴う光学的性質の差異を利用して記録を行なう、In-Sbなどの2元合金を主成分とする記録層の場合には、記録層を予めオープンなどで結晶状態に初期化すること、記録時の光ビーム走査速度が遅い場合、記録状態が悪くなることなどの実用上の欠点があった。

本発明はかかる問題点を改善し、記録層の毒性

が低く、記録に要するパワーが低く、かつ記録の高速消去が可能な、信頼性の高い光記録媒体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

かかる本発明の目的は、基板上に記録層を備え、該記録層に光を照射することによって、情報の記録、再生および消去が可能である光記録媒体において、上記記録層の組成が、下記的一般式で表わされる範囲にあることを特徴とする光記録媒体により達成される。

$$(Sb^X Te^{100-X})_{100-Y} (Te^{50} Ge^{50})_Y$$

ここでXは、 $75 > X > 70$ 、

Yは、 $25 \geq Y \geq 1$ 、

括弧内のX、 $100-X$ 、50および50は、それぞれ、括弧内の成分であるアンチモン(Sb)、テルル(Te)、テルル(Te)およびゲルマニウム(Ge)の原子数比を示す。また、括弧外の $100-Y$ とYは、それぞれ、TeとSbの原子%の合計(すなわち、括弧内の $(Sb^X Te^{100-X})$)と、テルルとゲルマニウム、すなわち括

弧内の (Te50Ge50) の合計の原子%を示す。

原子%は式で示した全組成の原子数を100原子%としたときの各々の括弧内の元素の原子数の合計の割合を%で示したものである。

上記組成範囲においては、おおよそ500nsec~40nsecの光パルスによって、結晶状態の記録層に非晶化マークを形成し情報を記録することができる。また、一旦形成した前記の非晶化マークを、おおよそ1000nsec~200nsecの光照射により結晶状態に復帰させ、記録を消去することができる。

本発明の記録層の主成分は一般式の括弧内に示した、Sbを主とするSb-Te合金である。このSb-Te合金は、Sb、Sb₂Te₃化合物に比べて融点が低く、非晶化による記録が容易である。

本発明の記録層に含まれるSbは、記録層の組成を示す一般式においてSbを示すX(原子%)が、75>X>70の範囲であることが好ましい。Xが75原子%以上の場合には、記録層に不可逆

的な相分離が起き易く、記録再生時のノイズが著しく大きくなると共に、記録、消去の繰返しが困難になる。加えて、記録信号のコントラストも低下し実用的ではない。一方、Xが70原子%以下の場合には、記録の消去に要する光の照射時間が長くなること、記録マークの熱安定性が低くなることなどの欠点が生じる。

また記録層に添加したTe50Ge50の組成の成分は、前記のSb-Te合金に25≧Y≧1の範囲で添加することが好ましく、これにより、結晶化による消去に要する時間を低減し、非晶化された記録マークの高速消去を可能とする効果を有すると共に、記録マーク消去後の消し残りを低減する効果がある。さらに記録層の結晶化温度を高め、熱的安定性を改善する効果がある。Te50Ge50成分を含まない場合には、非晶化した記録マークの消去性が悪く、また再生信号のコントラストも低いため、実用性がない。このTe50Ge50の原子%の合計Yが、25原子%より多い場合には、記録の消去に要する光の照射時間が長くなると共

- 7 -

- 8 -

に、記録感度が低下し、比較的低出力の安価な半導体レーザーを利用できないため実用的でない。また、Yが1原子%未満の場合には、消去速度の向上、消し残り低減の効果が認められない。

記録の高速消去が可能であり、記録再生時の信号強度が大きく、良好なキャリア対ノイズ比の得られる良好な組成は、Xが75~70原子%であり、かつ、Yが10~25原子%である。

本発明の記録層は、厚さ10~1000nmとして基板上に形成されている。特に光ディスクとして高い感度を得るためには、10nm以上50nm以下とすることが好ましく、さらに良好な記録再生信号のキャリア対ノイズ比を得るためには、60nm~150nmとすることが好ましい。

また、本発明の記録層に隣接して、保護層を積層してもよい。この場合には、記録時の記録層の変形が起りにくく、記録の消去、書き換えの回数を改善することができる。前記の保護層としては、SiO₂などの無機薄膜、ポリイミド樹脂などの耐熱性高分子薄膜などが好ましい。特に、Si、

Ge、Ti、Zr、Teなどの金属酸化物薄膜が、耐熱性が高いこと、記録層の酸化を防止できることから好ましい。

本発明に用いられる基板としては、プラスチック、ガラス、アルミニウムなど従来の記録媒体と同様なものでよい。収束光により基板側から記録することによってごみの影響を避ける目的からは、基板として透明材料を用いることが好ましい。上記のような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネイト、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ガラスが好ましい。さらに好ましくは、複屈折が小さいこと、形成が容易であることから、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネイト、エポキシ樹脂がよい。基板の厚さは、特に限定するものではないが、10ミクロン以上、5ミリメートル以下が実用的である。10ミクロン未満では基板側から収束光で記録する場合でもごみの影響を受けやすくなり、5ミリメートルを越える場合には、収束光で記録する場合、対物レンズの開口数を大

- 9 -

- 10 -

きくすることができなくなり、ビットサイズが大きくなるため記録密度を上げることが困難になる。

基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、あるいはシート状で用いることができる。リジッドな基板は、カード状、あるいは円形ディスク状で用いることができる。また必要に応じて、2枚の基板を用いてエアースサンドイッチ構造、エアースインシデント構造、密着張り合わせ構造などとすることもできる。

本発明の光記録媒体の記録に用いる光としては、レーザ光やストロボ光のごとき光であり、とりわけ、半導体レーザを用いることは、光源が小型でかつ消費電力が小さく、変調が容易であることから好ましい。

記録層および保護層は、スパッタ法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法およびイオンプレーティング法などの真空中での薄膜形成法により形成することができる。特に、スパッタ法は、欠陥の少ない記録層、保護層を形成できることから

- 11 -

記録層の組成

形成した記録層の組成はICP発光分析(セイコー電子工業(株)製FTS-1100型)によって確認した。

また、記録再生信号のキャリア対ノイズ比は、スペクトル・アナライザを用いて測定した。

実施例1

厚さ1.2mm、直径13cm、1.6μmピッチのスパイラル状のグループ付きポリカーボネイト製基板を毎分30回転させながら、スパッタ法により保護層と記録層を形成した。

まず、基板上に100nmのSiO₂保護層を形成し、さらに真空度 5×10^{-3} torrの条件下で、Te、SbおよびTe50Ge50合金を水晶振動子膜厚計でモニターしながら、同時スパッタして、(Sb73Te27)77(Te50Ge50)23の元素組成比の厚さ90nmの記録層を形成した。さらにこの記録層上に厚さ100nmのSiO₂保護層を形成し、本発明の光記録媒体を構成した。

この光記録媒体を線速度1.5m/秒で回転さ

- 13 -

好ましい。

記録は、結晶状態の記録層をレーザ光照射により非晶化マークを形成して行なうことができる。また、記録速度が遅くなる場合があるが、非晶質状態の記録層にレーザ光を照射することによって、非晶質マークを結晶化するか、結晶化マークを非晶化して行なうことができる。

結晶状態の記録層にレーザ光を照射し、非晶化マークを形成して記録を行ない、消去の場合には、レーザ光照射により非晶化マークを結晶化して行なう方法が、記録速度を高くできること、記録層の変形が起り難いことから好ましい。

結晶状態の記録層に非晶化マークを形成して記録を行なう場合には、記録層を予め、レーザ光などの光照射、あるいは、温風などにより加熱し、結晶化しておくことが好ましい。

[実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

なお実施例中の特性は以下の方法で評価したものである。

- 12 -

せ、基板側から開口数0.5の対物レンズで集光した波長830nmの半導体レーザ光を膜面強度3.0mWの条件で照射しながらトラック上走査し記録層を結晶化した。このとき結晶化によって記録層の反射率は、上昇した。その後、同一の光学系を使用して、線速度4m/secの条件で、周波数1.75MHz、デューティ比50%に変調した10mWの半導体レーザ光により記録を行なった。

記録後、半導体レーザの強度を0.9mWとし、記録部分を走査し、記録の再生を行なったところ記録マーク部分の反射率が低下し記録が行なわれていることが確認できた。この再生信号のC/N比をバンド幅30kHzの条件で、測定したところ、デジタル記録が可能な42dBの値が得られた。さらに記録部分を5.5mWの半導体レーザ光により1回走査したところ、記録が消去された。このときの消去率は-35dBであった。さらに、この消去部分に記録、消去を繰返し行なうことが可能であった。

- 14 -

また、記録部分の非晶質マークは、通風オープン中でこの光記録媒体を70℃に30分間加熱した後も安定に存在した。

実施例2

実施例1の記録層を(Sb73Te27)80(Te50Ge50)20の組成の記録層とした他は、実施例1と同様にして光記録媒体を製作した。この光記録媒体の記録、再生を実施例1と同様の装置で行なったところ、記録再生信号のC/N比は40dBであった。また、この記録部分を線速度3m/sec、レーザ光パワー4.0mWの条件でトラックあたり1回の照射により消去することが可能であった。消去後のC/N比は10dBであった。

比較例1

実施例1において、記録層の組成を下記(イ)~(ニ)に変更した以外は実施例1と同様にして光記録媒体をそれぞれ作製した。

(イ) (Sb50Te50)98(Te50Ge50)2

(ロ) (Sb80Te20)98(Te50Ge50)2

(ハ) Sb66Te34

- 15 -

また、60℃、80%相対湿度中に20日間放置した後も同様に異常は認められなかった。

[発明の効果]

本発明は光記録媒体の記録層をSb、TeおよびGeからなる特定の組成で構成したので、次のことき優れた効果をもたらすものである。

(1) 記録に要するパワーが低く、記録の高速消去が可能であり、かつ記録マークの熱的安定性の高い光記録媒体とすることができた。

(2) 耐湿熱性に優れた光記録媒体とすることができた。

特許出願人 東レ株式会社

(ニ) (Sb65Te35)20(Te50Ge50)80

組成(イ)の光記録媒体の場合には、記録後非晶化マークの消去に要する時間が長く、線速度1.5/secで回転させた状態では、1回の半導体レーザ光照射では、消去が困難であった。

(ロ)の組成の場合には、非晶化マーク形成に要する記録パワーが大きく、10mWの半導体レーザ光では、記録が困難であった。

(ハ)の組成の場合には、記録、消去は可能であるが、実施例1と同様の記録条件でテストしたところ、C/N比は36dBと低く実用的な水準に達しなかった。また非晶質部分の結晶化温度も実施例1に比べ約10℃低く熱安定性も劣っていた。

(ニ)の組成の場合には、記録感度が低く10mW以下の半導体レーザ光で記録が困難であった。

実施例3

実施例1の光記録媒体を、室内通常環境に6カ月放置したのち、実施例1と同様に記録、再生、消去を行なったが、特に劣化は認められなかった。

- 16 -

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成6年(1994)6月21日

【公開番号】特開平1-115685

【公開日】平成1年(1989)5月8日

【年通号数】公開特許公報1-1157

【出願番号】特願昭62-274332

【国際特許分類第5版】

B41M 5/26

G11B 7/24 511 7215-5D

【F I】

B41M 5/26 X 8305-2H

手続補正書

平成 5. 8. 25 年 月 日

特許庁長官 麻生 渡 殿



1. 事件の表示

昭和62年特許願第274332号

2. 発明の名称

光記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 前田 勝之助



4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第20行

「ゲムマニウム」とあるのを「ゲルマニウム」と補正する。

(2) 明細書第7頁第20行

「Xか」とあるのを「Xが」と補正する。

(3) 明細書第13頁第6行

「スペクトル」とあるのを「スペクトラム」と補正する。

(4) 明細書第14頁第11行

「とて」とあるのを「て」と補正する。